

明 細 書

フェノール樹脂組成物

技術分野

本発明は、熱伝導性と機械的強度に優れたフェノール樹脂組成物に関するものであり、特に、本発明は、熱伝導性と機械的強度に優れ、かつ作業性と成形性に優れたフェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂を含む樹脂組成物に関するものである。

背景技術

従来、フェノール樹脂組成物は、耐熱性や機械的強度、寸法安定性などに優れていることから、電気電子部品や自動車用部品等に用いられている。こうした分野では、部品自体の発熱や高温雰囲気での使用によって性能が低下するという問題があり、材料の熱伝導率を高くすることが求められていた。

こうした問題に対し、充填材としてグラファイトやカーボン繊維を用いることで材料の熱伝導率を向上させるという方法が検討されていたが、これらの基材は導電性を有するため絶縁抵抗が大幅に低下してしまい電気電子部品には適用しにくいという問題があった。また、充填剤として、シリカ粉末やアルミナ粉末等の熱伝導率の高い基材を用いる場合もあったが、熱伝導率を高めるためにこれらの基材を多量に配合する必要がある、機械的強度が低下するという問題もあった（特開2002-220507号公報）。

また、従来樹脂組成物の機械的特性及び耐熱性を改善するために添加されていたガラス繊維をはじめとする繊維状フィラーは、成型時の流れ方向とそれに直行する方向とで得られた成型品の性質、特

に線膨張係数に差が生ずる（異方性）という問題があったが、それらを解決するためにフィラーとして、外形サイズが $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ （ $500 \text{ nm} \sim 1500 \text{ nm}$ ）であり、アスペクト比 $10 \sim 100$ であるベーマイトを用いること、およびその樹脂としてフェノール樹脂を用いること、が知られている（特開 $2001-261976$ 号公報）。しかしながら、これらの組成物では熱伝導性、機械的強度、混練作業性、成形性が共に改善されているとは言えなかった。

一方、材料の流動性が低下し混練作業性、成形性を損なうという問題もあったため、従来の一般的なフェノール樹脂に比べ硬化前の溶融粘度が低く流動性が優れているベンゾオキサジン樹脂を用い、材料の流動性を確保する試みがなされてきた（特開平 $11-071498$ 号公報及び特開 $2001-064480$ 号公報）。しかしながら、ベンゾオキサジン樹脂を用いた場合には機械的強度が不十分であり、より優れた性能を有する樹脂組成物が求められていた。

発明の開示

本発明の目的は、熱伝導性と機械的強度に優れたフェノール樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の目的は、熱伝導性と機械的強度に優れ、かつ混練作業性、成形性が良いフェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂を含む（熱硬化性）樹脂組成物を提供することにある。

本発明者らは、前記課題を克服するために鋭意研究した結果、フェノール樹脂に対して特定の粒子径を有するベーマイトを配合することによって熱伝導性と機械的強度に優れたフェノール樹脂組成物が得られることを見出し、この知見をもとにして研究を重ね本発明を完成するに至った。

また、本発明者らは、上記フェノール樹脂組成物に関して、更にそれらの樹脂組成物の特性を改善するために鋭意研究した結果、フェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂の混合樹脂に対して特定の粒子径を有するベーマイトを配合することによって、熱伝導性と機械的強度に優れ、かつ、混練作業性、成形性が良好なフェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂を含む樹脂組成物が得られることを見出し、この知見をもとにしてさらに研究を重ね、前記本発明の改良発明を完成するに至った。

すなわち、本発明のフェノール樹脂組成物は、フェノール樹脂と平均粒子径（短径）が100nm以下のベーマイトを含有することを特徴とする。

また、特に、本発明のフェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂を含む樹脂組成物は、フェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂とを質量比で95/5～25/75の範囲で併用し、平均粒子径（短径）が100nm以下のベーマイトを含有することを特徴とする。

発明の効果

本発明のフェノール樹脂組成物は、平均粒子径（短径）が100nm以下のベーマイトを配合することによって、従来のフェノール樹脂組成物と比べて機械的強度と熱伝導率が向上しており、半導体封止材等の電気電子部品や自動車部品用の成形材料をはじめとして、機械部品や積層板、シート材料等の各種用途にも好適に用いられる。

また、本発明のフェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂を含む樹脂組成物は、熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂とを併用し、さらに平均粒子径（短径）が100nm以下のベーマイトを配合することによって、高い機械的強度と熱伝導率を

有するとともに作業性や成形性にも優れたものが得られるため、半導体封止材等の電気電子部品や自動車部品等の成形材料をはじめとして、機械部品や積層板、シート材料等の各種用途にも好適に用いられる。

本発明においては、フェノール樹脂として、ノボラック型フェノール樹脂あるいはレゾール型フェノール樹脂が用いられ、これらはそれぞれ単独でもよくまた併用してもよい。なかでもノボラック型フェノール樹脂が好適に用いられ、この場合には硬化剤としてヘキサメチレンテトラミンがノボラック樹脂 100 質量部に対し 5 ~ 40 質量部程度配合される。

本発明において用いられるベーマイトは、一般式 $\text{AlO}(\text{OH})$ で表される水酸化酸化アルミニウムを少なくとも 90 % 以上含有した無機化合物である。本発明においては、ベーマイトの平均粒子径（短径）が 100 nm 以下という微細なものが用いられ、好ましくは 1 ~ 100 nm、さらに好ましくは 5 ~ 50 nm、最も好ましくは 10 ~ 20 nm である。また、ベーマイトの形状は特に限定はされず、球状、板状、針状、円筒状、無定形など種々の形状のものが用いられるが、入手のしやすさや機械的強度の向上といった観点から針状もしくは円筒状のものが好ましく、さらに、アスペクト比 { = 平均粒子径（長径） / 平均粒子径（短径） } が 1 ~ 100 であることが好ましく、さらに、好ましくは 5 ~ 50 のものが用いられる。尚、本発明においては、このような 100 ナノメートル以下の微細なサイズを有するベーマイトを以下「ナノアルミナ」と呼ぶこととする。

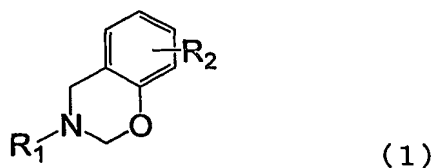
本発明におけるナノアルミナの配合量は、フェノール樹脂組成物の要求物性や用途に応じて適宜決められるが、フェノール樹脂 100 質量部に対して 1 ~ 150 質量部配合されることが好ましく、さ

らに好ましくは5～100質量部である。1質量部より少ないと機械的強度や熱伝導性といった性能が十分に発現されず、150質量部より多くなると、流動性が低下し混練や成形がしにくくなるため好ましくない。

本発明において更にベンゾオキサジン樹脂を含む場合は、ナノアルミナの配合量は、フェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂とを含む樹脂組成物の要求物性や用途に応じて適宜決められるが、フェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂の合計量の100質量部に対して1～150質量部配合されることが好ましく、さらに好ましくは5～100質量部である。1質量部より少ないと機械的強度や熱伝導性といった性能が十分に発現されず、150質量部より多くなると、流動性が低下し混練や成形がしにくくなるため好ましくない。

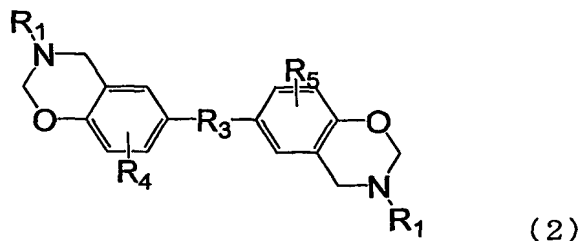
本発明のフェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂とを含む熱硬化性樹脂組成物においては、フェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂とが質量比で95/5～25/75の範囲で用いられる。好ましくは90/10～30/70（質量比）である。フェノール樹脂がこの範囲より多くなると混練作業性が悪くなる傾向があり、この範囲より少なくなると機械的強度が低下する傾向がある。

また、本発明に用いられるベンゾオキサジン樹脂は、分子内にジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂であって、例えば、以下の一般式（1）～（4）で表される化合物が挙げられる。

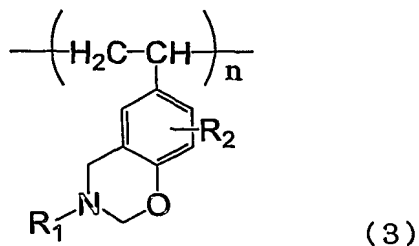


（式中、 R_1 はアルキル基、同じくアリール基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、または同じくアラルキル基を示す。 R_2 は水素原子、または置換基を有していてもよいアルキル基、同じく

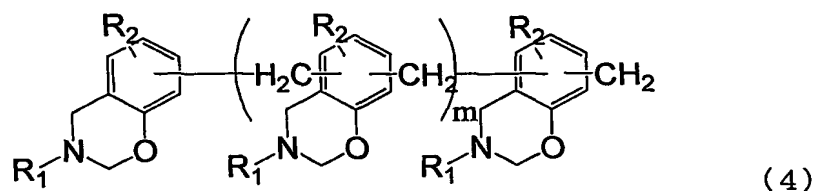
アリール基、同じくアルコキシ基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、同じくアラルキル基、もしくはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、水酸基、アルキル（アリール）スルホニル基などが1置換、2置換、3置換、または4置換したものを示す。）



（一般式（2）中、 R_1 は置換基を有していてもよいアルキル基、同じくアリール基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、または同じくアラルキル基を示す。 R_3 は単結合、または置換基を有していてもよいアルキレン基、同じくアリーレン基、同じくアルケニレン基、同じくアルキニレン基、同じくアラルキレン基、またはカルボニル基、エーテル基、チオエーテル基、シリレン基、シロキサン基、メチレンエーテル基、エステル基、スルホニル基などを示す。 R_4 および R_5 は同一または異なって水素原子、または置換基を有していてもよいアルキル基、同じくアリール基、同じくアルコキシ基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、同じくアラルキル基、もしくはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、水酸基、アルキル（アリール）スルホニル基などが1置換、2置換、または3置換したものを示す。）



(一般式(3)中、 R_1 は置換基を有していてもよいアルキル基、同じくアリール基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、または同じくアラルキル基を示す。 R_2 は水素原子、または置換基を有していてもよいアルキル基、同じくアリール基、同じくアルコキシ基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、同じくアラルキル基、もしくはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、水酸基、アルキル(アリール)スルホニル基などを示す。 n は2~200の整数である。)



(一般式(4)中、 R_1 は置換基を有していてもよいアルキル基、同じくアリール基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、または同じくアラルキル基を示す。 R_2 は水素原子、または置換基を有していてもよいアルキル基、同じくアリール基、同じくアルコキシ基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、同じくアラルキル基、もしくはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、水酸基、アルキル(アリール)スルホニル基などを示す。 m は0~100の整数である。)

本発明においては、未硬化時流動性があり、硬化後の機械的物性に優れる上記一般式（２）で示される化合物が特に好ましい。

本発明のフェノール樹脂組成物（又は、フェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂を含む樹脂組成物）には、さらに目的に応じて無機充填材や有機充填材など種々の充填材が配合される。

無機充填材としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、シリカ、パーライト、シラスバルーン、けいそう土、アル

ミナ系化合物、ケイ酸カルシウム、タルク、ガラス繊維、炭素繊維、ホウ素繊維、炭化ケイ素繊維、チタン酸カリウム繊維などが挙げられる。また、有機充填材としては、木粉、合板粉、熱硬化性樹脂硬化物粉末、アラミド繊維、粉碎布、パルプ、ゴム、カシューダスト等が挙げられる。

これらの中でも、本発明においてはアルミナ系化合物が好ましい。アルミナ系化合物としては、アルミナをはじめとして、カオリン、クレー、マイカ、ホウ酸アルミニウム、バーミキュライト、スメクタイト等の Al_2O_3 成分を含有するものが挙げられ、アルミナが特に好ましい。

これらの充填材の配合量は特に限定はされないが、フェノール樹脂100質量部に対して10～500質量部を配合することが好ましく、さらに好ましくは100～400質量部である。

本発明において更にベンゾオキサジン樹脂を含む場合は、充填材の配合量は、フェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂の合計量の100質量部に対して10～600質量部配合されることが好ましく、さらに好ましくは100～500質量部である。

また、本発明のフェノール樹脂組成物においては、必要に応じてフェノール樹脂以外の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を併用することができる。

上記熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の汎用プラスチック、ポリアミド、ABS樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンエーテル、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン等のエンジニアリングプラスチック等が挙げられる。

また、上記熱硬化性樹脂としては、ベンゾオキサジン樹脂、エポ

キシ樹脂、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、アルキッド樹脂、シリコーン樹脂、ジアリルフタレート、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリイミド、尿素樹脂、メラミン含有樹脂、ポリウレタン等が挙げられる。

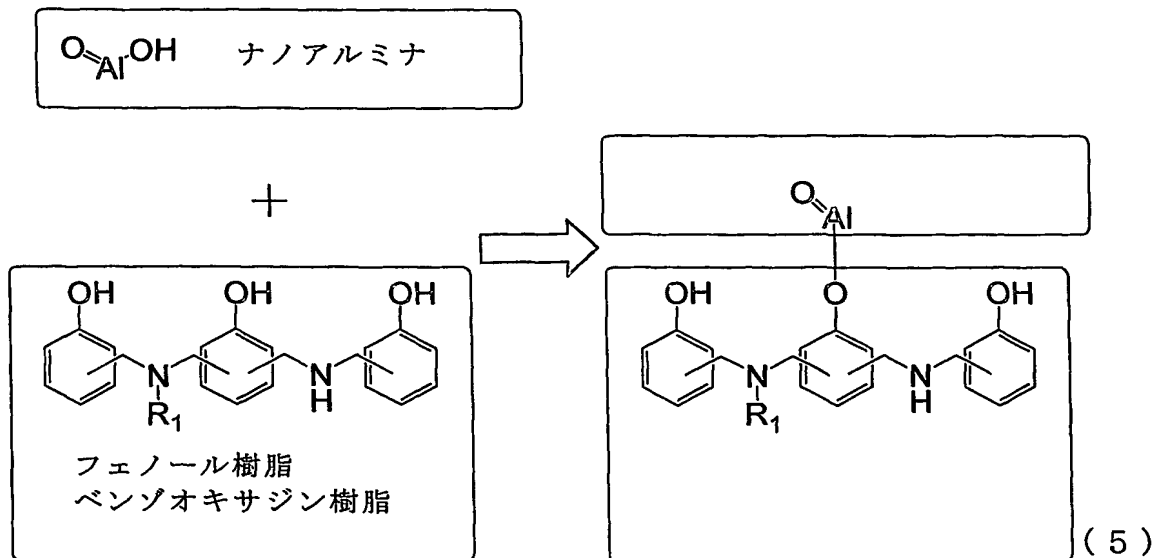
また、本発明のフェノール樹脂（またはフェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂を含む樹脂）組成物には、所望により従来のフェノール樹脂組成物において用いられている各種添加剤、例えば、ステアリン酸カルシウムやステアリン酸亜鉛のような離型剤もしくは滑剤、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤、ヒンダードアミン系の光安定剤、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランやアミノプロピルトリエトキシシランなどのシランカップリング剤、およびカーボンブラック等の着色剤などを添加することができる。

本発明にあつてはフェノール樹脂とナノアルミナ、さらに目的に応じて充填材、添加剤等を所定量配合し、又は、フェノール樹脂、ベンゾオキサジン樹脂及びナノアルミナを所定量配合し、さらに目的に応じて充填材、添加剤等を配合し、それらを加圧ニーダー、二軸押出機、ヘンシェルミキサー、ミキシング熱ロール等で加熱混練した後、粉碎あるいはペレット化することによってそれぞれのフェノール樹脂とナノアルミナを含む樹脂組成物、又はフェノール樹脂、ベンゾオキサジン樹脂及びナノアルミナを含む樹脂組成物として製造することができる。特に、本発明においては、それらのフェノール樹脂を含む樹脂組成物の物性を十分に発現させるために、あらかじめ熔融したフェノール樹脂にナノアルミナを添加するか、あるいはフェノール樹脂とナノアルミナを混合した後熔融するなどの方法によってナノアルミナを均一に分散させた後、充填材や添加剤を配合して加熱混練することが好ましい。こうして得られたフェノー

ル樹脂組成物は、射出成形、圧縮成形、トランスファー成形など各種の成形方法を用いて所望の成形品を製造することができる。更にベンゾオキサジン樹脂を組成成分とする熱硬化性樹脂組成物を成形材料とする場合には、上記工程中、充填材、添加剤等と共に添加混合することができる。

本発明のフェノール樹脂組成物が優れた熱伝導性や機械的強度を発現する理由は定かではないが、フェノール樹脂とナノアルミナが溶融混合もしくは加熱混練されることによってナノアルミナが樹脂組成物中に均一に分散され、さらに一部のナノアルミナがフェノール樹脂のフェノール性水酸基と化学結合し、特にアルミナ系の無機充填材を配合した場合に、ナノアルミナとアルミナがカップリング剤的な相互作用を及ぼす状態になっているためではないかと推測される。

特に、本発明に関してフェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂を含み、更にナノアルミナを含む熱硬化性樹脂組成物が優れた熱伝導性や機械的強度を発現する理由は定かではないが、下記一般式（5）で表させる反応が起きているためと推測される。



(一般式(5)中、 R_1 は置換基を有していてもよいアルキル基、同じくアリール基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、または同じくアラルキル基を示す。)

また特にベンゾオキサジン樹脂を更に加える場合の機能については、フェノール樹脂、ベンゾオキサジン樹脂及びナノアルミナが加熱混練されることによって、ナノアルミナが樹脂組成物中に均一に分散され、さらにナノアルミナ表面の反応性が大きいため一部のナノアルミナがフェノール樹脂のフェノール性水酸基とベンゾオキサジン樹脂の開環反応によって生成するフェノール性水酸基と化学結合することにより、本発明の樹脂組成物が優れた熱伝導性と機械的強度を有するものと思われる。一方、短径が100nmより大きなベーマイトを用いた場合には、一部のベーマイトはフェノール樹脂のフェノール性水酸基とベンゾオキサジン樹脂の開環反応によって生成するフェノール性水酸基と化学結合するものの、反応性が低くナノアルミナの場合ほど化学結合していないのではないかと考えられる。

また、特にアルミナ系の無機充填材を配合した場合には、ナノアルミナとアルミナがカップリング剤的な相互作用を及ぼす状態になっており、フェノール樹脂とナノアルミナが強固に結びついているため、機械的強度に優れた樹脂組成物が得られると推測される。

実施例

本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、得られたフェノール樹脂組成物(又は、フェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂を含む樹脂組成物)の性能は以下に示す方法に従って評価した。

(1) 熱伝導率

プローブ法によって測定した。

(2) 曲げ強度、曲げ弾性率

J I S K 6 9 1 1 に準拠し、曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。

。

(3) 混練作業性

フェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂を含む樹脂組成物のミキシング熱ロール表面への付着の有無を目視で確認した。

(4) 成形性

得られた成形品のムラの有無を目視で確認した。

以下の実施例においては、本発明の主な実施態様であるフェノール樹脂と平均粒子径（短径）が 1 0 0 n m 以下のペーマイトを含有することを主たる特徴とするフェノール樹脂組成物、とフェノール樹脂及びベンゾオキサジン樹脂と平均粒子径（短径）が 1 0 0 n m 以下のペーマイトを含有することを主たる特徴とするフェノール樹脂組成物（熱硬化性樹脂）に関して順次説明する。

実施例 1 ～ 6 においては、フェノール樹脂と平均粒子径（短径）が 1 0 0 n m 以下のペーマイトを含有することを主たる特徴とするフェノール樹脂組成物に係る本発明についての実施例を説明する。又、それらの樹脂組成物により得られる特性と、本発明の構成を満たさない比較例 1 ～ 3 のフェノール樹脂組成物により得られる特性とを対比して本発明により得られる作用効果を明らかにしている。

実施例 7 ～ 1 4 においては、フェノール樹脂及びベンゾオキサジン樹脂と平均粒子径（短径）が 1 0 0 n m 以下のペーマイトを含有することを主たる特徴とするフェノール樹脂組成物（熱硬化性樹脂組成物）に係る本願発明についての実施例を説明する。又、それらの樹脂組成物により得られる特性と、本発明の構成を満たさない比較例 4 ～ 8 のフェノール樹脂組成物により得られる特性とを対比して、本発明に関して、特に樹脂成分としてフェノール樹脂及びベン

ゾオキサジン樹脂とを含む樹脂組成物により得られる作用効果を明らかにしている。

上記実施例と比較例に関して、留意すべき事項として、比較例 4 は、本発明のフェノール樹脂と平均粒子径（短径）が 100 nm 以下のベーマイトを含有することを主たる特徴とするフェノール樹脂組成物に係るものの「実施例」に該当するが、ここでは、本発明の別の態様である、更にベンゾオキサジン樹脂を含む実施例と対比する意味で「比較例」と称している。

実施例 1

ノボラック型フェノール樹脂（旭有機材工業（株）製、CP504）100 質量部を 180℃ に加熱して熔融状態としたところに、ベーマイト {サンゴバン社製 CAM9010、平均粒子径（短径）10 nm、平均粒子径（長径）90 nm、アスペクト比 9} 5.4 質量部を添加し 2 時間熔融混合した後、さらにアルミナ（日本軽金属（株）製 A-21、平均粒子径 80 μm）362 質量部、ヘキサメチレンテトラミン 10 質量部、ステアリン酸 1 質量部を配合したものをミキシング熱ロールで混練後、粉碎してフェノール樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を、金型温度 180℃、硬化時間 15 分、型締め圧力 5 t の成形条件で圧縮成形し、JIS 曲げ試験片（80 × 10 × 4 mm）を得た。

さらに得られた試験片について 200℃ × 8 時間のアフターキュアを行い、熱伝導率、曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

実施例 2

配合割合を表 1 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物を製造し試験片を得た後、性能を評価した。結果を表

1 に示す。

実施例 3

ノボラック型フェノール樹脂（旭有機材工業（株）製、CP504）100質量部、ベーマイト（サンゴバン社製、CAM9010、平均粒子径（短径）10nm、平均粒子径（長径）90nm、アスペクト比9）13.6質量部、アルミナ（日本軽金属（株）製、A-21、平均粒子径80 μ m）352質量部、ヘキサメチレンテトラミン10質量部、ステアリン酸1質量部を配合したものをミキシング熱ロールで混練後、粉碎してフェノール樹脂組成物を得た。その後、実施例1と同様にして試験片を作成し性能を評価した。結果を表1に示す。

実施例 4～6

表1に示すような割合で配合した以外は実施例3と同様にして樹脂組成物及び試験片を得、性能を評価した。結果を表1に示す。尚、表中のベンジルエーテル型レゾール樹脂は旭有機材工業（株）製CP701改、アンモニアレゾール樹脂は旭有機材工業（株）製SP456A、アルミナ（平均粒子径4 μ m）は住友化学工業（株）製AM-21を用いた。

比較例 1～3

表1に示すような割合で配合した以外は実施例3と同様にして樹脂組成物及び試験片を得、性能を評価した。結果を表1に示す。なお、比較例2では、ベーマイトとして、河合石灰工業（株）製セラシュールBMB（平均粒子径（短径）1 μ m、アスペクト比2）を用いた。比較例1および2では、ベーマイトを用いなかった。また、比較例3においては、ガラス繊維として、セントラル硝子（株）製チョップドストランドECS03-167Sを用いた。

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
配合 (質量部)	ノボラック樹脂	100	100	100	100	-	-	100	100	100
	ベンジルエーテル型レゾール樹脂	-	-	-	-	100	-	-	-	-
	アンモニアレゾール樹脂	-	-	-	-	-	100	-	-	-
	ヘキサメチレンテトラミン	10	10	10	10	-	-	10	10	10
	ベーマイト(10nm×90nm)	5.4	13.6	13.6	54.4	81.5	81.5	-	-	-
	ベーマイト(1μm×2μm)	-	-	-	-	-	-	-	13.6	-
	アルミナ(80μm)	362	352	352	296	-	259	370	352	-
	アルミナ(4μm)	-	-	-	-	259	-	-	-	-
	ガラス繊維	-	-	-	-	-	-	-	-	239
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1
性能	曲げ強度(MPa)	158.8	150	149	127	134.1	133.5	64	73.3	144.8
	曲げ弾性率(GPa)	27.2	28.5	28.5	27.7	23.8	28.2	16.4	19.1	20.7
	熱伝導率(W/m・k)	0.51	0.52	0.54	0.52	0.48	0.55	0.58	0.59	0.23

実施例 7

フェノールノボラック樹脂（旭有機材工業（株）製、CP506FB）81質量部、ヘキサメチレンテトラミン9質量部、ベンゾオキサジン樹脂（四国化成工業（株）製、F-a型）10質量部、ペーマイト（サンゴバン社製、CAM9010、平均粒子径（短径）10nm、平均粒子径（長径）90nm、アスペクト比9）30質量部、アルミナ（日本軽金属（株）製、A-21、平均粒子径80 μ m）453質量部配合したものをミキシング熱ロールで混練後、粉砕して熱硬化性樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を、金型温度180℃、硬化時間15分、型締め圧力3.5tの成形条件で圧縮成形し、JIS曲げ試験片（80×10×4mm）を得た。

さらに得られた試験片について180℃×4時間のアフターキュアを行い、熱伝導率、曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。これらの結果を表2に示す。

実施例 8～14

表2に示すような割合で配合した以外は実施例7と同様にして樹脂組成物および試験片を得、性能を評価した。結果を表2に示す。

表 2

配合(質量部)	実施例													
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ノボラック型フェノール樹脂	81	72	63	45	27	45	45	45						
ベンゾオキサジン樹脂	10	20	30	50	70	50	50	50						
ヘキサメチレンテトラミン	9	8	7	5	3	5	5	5						
ベーマイト (10nm×90nm)	30	30	30	30	30	6	15	60						
アルミナ	453	453	453	453	453	486	473	411						
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1						
曲げ強度 (MPa)	171.5	171.9	164.8	174.6	156.7	153	180.2	155.3						
曲げ弾性率 (GPa)	37.5	37.5	38.3	40.1	38.1	41.6	41.2	37						
熱伝導率 (W/m・K)	0.81	0.92	0.96	0.8	0.72	0.81	0.82	0.74						
混練作業性	○	○	○	○	○	○	○	○						
成形性	○	○	○	○	○	○	○	○						

比較例 4 ～ 8

表 3 に示すような割合で配合した以外は実施例 7 と同様にして樹脂組成物および試験片を得、性能を評価した。結果を表 3 に示す。尚、比較例 6 では、ベーマイトとして河合石灰工業（株）製セラシユー ル B M B { 平均粒子径（短径） $1\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比 2 } を用い、比較例 8 ではガラス繊維としてセントラル硝子（株）製チョップドストランド E C S 0 3 - 1 6 7 S を用いた。

表 3

		比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
配合(質量部)	ノボラック型フェノール樹脂	90	9	45	45	27
	ベンゾオキサジン樹脂	0	90	50	50	70
	ヘキサメチレンテトラミン	10	1	5	5	3
	ベーマイト (10nm×90nm)	30	30	—	—	—
	ベーマイト ($1\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$)	—	—	30	—	—
	アルミナ	453	453	453	494	—
	ガラス繊維	—	—	—	—	319
	ステアリン酸	1	1	1	1	1
性能	曲げ強度 (MPa)	147.8	80	53	53.8	145.5
	曲げ弾性率 (GPa)	34.5	29.4	27.2	23.6	17.5
	熱伝導率 (W/m・K)	0.87	0.83	0.65	0.78	0.22
	混練作業性	×	○	○	○	○
	成形性	×	○	○	○	○

実施例 7 と比較例 4 とを比較すると、実施例 7 ではベンゾオキサジン樹脂を10部添加していることにより混練作業性、成形性、機械的強度に優れた樹脂組成物であるが、比較例 4 では、ベンゾオキサジン樹脂を添加していないため、機械的強度は優れているが、混練作業性、成形性が困難な樹脂組成物である。

実施例 1 1 と比較例 5 を比較すると、実施例 1 1 ではベンゾオキサジン樹脂を70部添加していることにより混練作業性、成形性、機械的強度に優れた樹脂組成物であるが、比較例 5 では、ベンゾオキサジン樹脂を90部添加していることにより混練作業性、成形性は優れているが、機械的強度に優れていない樹脂組成物である。

実施例 1 0 と比較例 6 を比較すると、実施例 1 0 では平均粒子径

(短径) が 10 nm のベーマイトを用いることにより混練作業性、成形性、機械的強度に優れた樹脂組成物であるが、比較例 6 では、平均粒子径 (短径) が $1\text{ }\mu\text{ m}$ のベーマイトを用いることにより混練作業性、成形性は優れているが、機械的強度に優れていない樹脂組成物である。

実施例 10 と比較例 7 を比較すると、実施例 10 では平均粒子径 (短径) が 10 nm のベーマイトを用いることにより混練作業性、成形性、機械的強度に優れた樹脂組成物であるが、比較例 7 では、ベーマイトを用いていないことにより混練作業性、成形性は優れているが、機械的強度に優れていない樹脂組成物である。

実施例 11 と比較例 8 を比較すると、実施例 11 では平均粒子径 (短径) が 10 nm のベーマイトを用いることにより混練作業性、成形性、機械的強度、熱伝導率に優れた樹脂組成物であるが、比較例 8 では、ガラス繊維を用いることにより混練作業性、成形性、機械的強度に優れているが熱伝導率が優れていない樹脂組成物である。

産業上の利用可能性

本発明のフェノール樹脂組成物は、半導体封止材等の電気電子部品や自動車部品等の成形材料をはじめとして、機械部品や積層板、シート材料等の各種用途にも好適に用いられる。

請 求 の 範 囲

1. フェノール樹脂と、平均粒子径（短径）が100nm以下のベーマイトとを含有することを特徴とするフェノール樹脂組成物。

2. フェノール樹脂と、平均粒子径（短径）が100nm以下のベーマイトとを含有し、又そのベーマイトのアスペクト比が1～100であることを特徴とするフェノール樹脂組成物。

3. フェノール樹脂と、平均粒子径（短径）が100nm以下のベーマイトと、さらに充填材としてアルミナ系化合物とを含有することを特徴とするフェノール樹脂組成物。

4. フェノール樹脂と、平均粒子径（短径）が100nm以下のベーマイトと、さらに充填材としてアルミナ系化合物とを含有し、又そのベーマイトのアスペクト比が1～100であることを特徴とするフェノール樹脂組成物。

5. フェノール樹脂と、平均粒子径（短径）が100nm以下のベーマイトとを、フェノール樹脂100質量部に対してベーマイト1～150質量部となる割合で含有することを特徴とするフェノール樹脂組成物。

6. フェノール樹脂と、平均粒子径（短径）が100nm以下のベーマイトとを、フェノール樹脂100質量部に対してベーマイト1～150質量部となる割合で含有し、さらに充填剤としてアルミナ系化合物を含有することを特徴とするフェノール樹脂組成物。

7. フェノール樹脂と、平均粒子径（短径）が100nm以下であり、又アスペクト比が1～100であるベーマイトとを、フェノール樹脂100質量部に対してベーマイト1～150質量部となる割合で含有することを特徴とするフェノール樹脂組成物。

8. フェノール樹脂と、平均粒子径（短径）が100nm以下で

あり、又アスペクト比が1～100であるベーマイトとを、フェノール樹脂100質量部に対してベーマイト1～150質量部となる割合で含有し、さらに充填剤としてアルミナ系化合物を含有することを特徴とするフェノール樹脂組成物。

9. 熱硬化性を有する、請求項1～8のいずれかに記載のフェノール樹脂組成物。

10. 更に、ベンゾオキサジン樹脂を、フェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂との質量比が95/5～25/75となる範囲内で含む、請求項1～4のいずれかに記載のフェノール樹脂組成物。

11. 更に、ベンゾオキサジン樹脂を、フェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂との質量比が95/5～25/75となる範囲内で含む（但し、ベーマイト1～150質量部の含量は、フェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂の合計量の100質量部に対する割合とする。）、請求項5～8のいずれかに記載のフェノール樹脂組成物。

12. 熱硬化性を有する、請求項10に記載のフェノール樹脂組成物。

13. 熱硬化性を有する、請求項11に記載のフェノール樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L61/06, C08K3/22, C08L61/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L61/00-61/34, C08K3/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-261976 A (Otsuka Chemical Co., Ltd., Kawai Sekkai Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 September, 2001 (26.09.01), Claim 1; Par. Nos. [0011] to [0013]; tables 1, 2 (Family: none)	1-9 10-13
X Y	JP 5-279019 A (Yoshida Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 October, 1993 (26.10.93), Claim 1; Par. No. [0007] (Family: none)	1-9 10-13
X Y	JP 4-50105 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 19 February, 1992 (19.02.92), Page 1, lower right column, lines 12 to 15; page 4, table 1 & US 5635154 A	1-9 10-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 July, 2004 (15.07.04)

Date of mailing of the international search report
03 August, 2004 (03.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009466

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-234029 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 28 August, 2001 (28.08.01), Claim 1; Par. Nos. [0025], [0027] (Family: none)	10-13
Y	JP 9-272786 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 October, 1997 (21.10.97), Claims 1, 7; Par. No. [0027] & EP 789056 A2 & CN 1161986 A & KR 205271 B & US 5945222 A1	10-13
Y	JP 8-183855 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 July, 1996 (16.07.96), Claim 1; Par. No. [0028]; table 1 (Family: none)	10-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009466

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The search has revealed that "a phenol resin composition" according to claim 1 is disclosed in a document described in Box C, and therefore, is not novel. Accordingly, between claim 1 and the parts of claims 9 and 10 which are defined by referring to claim 1, and claims 2 to 8, 11 to 13 and the parts of claims 9 and 10 which are defined by referring to claims 2 and 8, there is none of the same or corresponding matter which is considered to be "the special technical feature" in the meaning of PCT Rule 13.2 the second sentence.

Accordingly, claims 1 to 13 do not comply with the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int Cl ⁷ C08L 61/06, C08K 3/22, C08L 61/34		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int Cl ⁷ C08L 61/00- 61/34, C08K 3/22		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-261976 A (大塚化学株式会社、河合石灰工業株式会社) 2001. 09. 26 請求項1, [0011]-[0013], [表1], [表2] (ファミリーなし)	1-9 10-13
X Y	JP 5-279019 A (吉田工業株式会社) 1993. 10. 26 請求項1, [0007] (ファミリーなし)	1-9 10-13
X Y	JP 4-50105 A (日産化学工業株式会社) 1992. 02. 19 第1頁右下欄第12-15行, 第4頁表-1 & US 5635154 A	1-9 10-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15. 07. 2004	国際調査報告の発送日 03. 8. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中川 淳子	4 J 3 1 3 0
電話番号 03-3581-1101 内線 3455		

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-234029 A (住友ベークライト株式会社) 2001. 08. 28 請求項1, [0025], [0027] (ファミリーなし)	10-13
Y	JP 9-272786 A (日立化成工業株式会社) 1997. 10. 21 請求項1, 7, [0027] & EP 789056 A2 & CN 1161986 A & KR 205271 B & US 5945222 A1	10-13
Y	JP 8-183855 A (日立化成工業株式会社) 1996. 07. 16 請求項1, [0028], [表1] (ファミリーなし)	10-13

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

調査の結果、請求の範囲1に記載の「フェノール樹脂組成物」は、C欄に記載の文献に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。したがって、請求の範囲1及び請求の範囲9、10のうち請求の範囲1を引用する部分と、請求の範囲2-8、11-13及び請求の範囲9、10のうち請求の範囲2-8を引用する部分との間にPCT規則13.2の第2文の意味における「特別な技術的特徴」と考えられる同一又は対応する事項が存在しない。

したがって、請求の範囲1-13は、発明の単一性を満たしていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。